

A12

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 60-015460

(43) Date of publication of application : 26.01.1985

(51) Int. Cl.

C09B 29/08  
C09B 67/24

(21) Application number : 58-122389 (71) Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

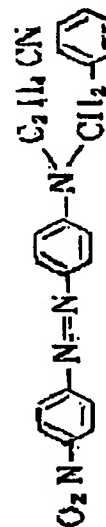
(22) Date of filing : 07.07.1983 (72) Inventor : SUZUKI SHINJI  
KOJIMA TAKESHI

(54) DYE CRYSTAL MODIFICATION WHICH IS STABLE AGAINST HEAT AND PRODUCTION THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: To convert crystal modification into one which is stable against heat, by diazotizing p-nitroaniline, coupling the diazotized aniline with N-cyanoethyl-N-benzylaniline and heating the resulting dye, which is unstable against heat, in water.

CONSTITUTION: p-Nitroaniline is diazotized and coupled with N-cyanoethyl-N-benzylaniline to produce the dye of the formula and having a crystal modification which is unstable against heat. The dye is heated at 40°C or above in water, a water-soluble org. solvent or water contg. an anionic or nonionic surfactant to convert the crystal modification into one which is stable against heat. The crystal modification stable against heat is characterized by an X-ray diffraction pattern with very intensive peaks at angles of diffraction of 16.5, 20.3 and 26.5 and with slightly intensive peaks at angles of diffraction of 7.2, 14.4, 16.1, 24.8, 26.1, and 29.1 in powder X-ray diffractometry using Cu-K $\alpha$  line.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection][Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration][Date of final disposal for  
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2000 Japan Patent Office

AM

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—15460

⑪ Int. Cl.  
C 09 B 29/08  
67/24

識別記号

庁内整理番号  
7433—4H  
6464—4H

⑬ 公開 昭和60年(1985)1月26日

発明の教 2  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 染料の熱に安定な結晶変態及びその製造法

埼玉県南埼玉郡菖蒲町菖蒲5013—503

⑮ 特 願 昭58—122389  
⑯ 出 願 昭58(1983)7月7日  
⑰ 発 明 者 鈴木伸治  
与野市上落合1090  
⑱ 発 明 者 小嶋武

⑲ 出 願 人 日本化薬株式会社  
東京都千代田区丸の内1丁目2番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 竹田和彦

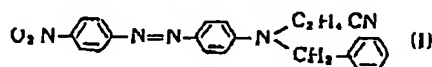
明 細 書

1 発明の名称

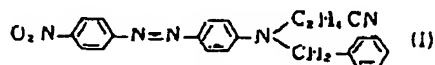
染料の熱に安定な結晶変態及びその製造法

2 特許請求の範囲

- (1) Cu—Kα線による粉末X線回折法において回折角(2θ)(°)16.5, 20.3, 26.5に極めて強いピーク、回折角(2θ)(°)7.2, 14.4, 16.1, 24.8, 26.1, 29.1にやや強いピークをもつX線回折図により特徴づけられる式(I)で示される染料の結晶変態



(2) 式(II)

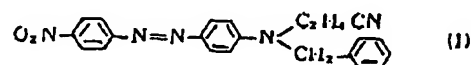


で示され、熱に対して不安定な結晶変態を有する染料を水中、又は水溶性有機溶媒又はフニオン又はノニオン界面活性剤を含有する水

中において40℃以上の温度で加熱することを特徴とするCu—Kα線による粉末X線回折法において回折角(2θ)(°)16.5, 20.3, 26.5に極めて強いピーク、回折角(2θ)(°)7.2, 14.4, 16.1, 24.8, 26.1, 29.1にやや強いピークをもつX線回折図により特徴づけられる式(I)で示される染料の結晶変態の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は染料の結晶変態に関する。更に詳しくはCu—Kα線による粉末X線回折法において回折角(2θ)(°)16.5, 20.3, 26.5に極めて強いピーク、回折角(2θ)(°)7.2, 14.4, 16.1, 24.8, 26.1, 29.1にやや強いピークをもつX線回折図(第1図)により特徴づけられる式(I)



で示される染料の熱に安定な結晶変態(以後これをγ型結晶とする)及びその製造法に関する。

る。

本発明において、 $\beta$ -型結晶に変換される前の、式(II)で示される染料の熱に不安定な結晶状態（以後これを $\alpha$ -型結晶とする）は、公知の方法に従って、 $\rho$ -ニトロアニリンをジアジ化しN-シアノエチル-N-ベンジルアニリンにカップリングすることによって得られる。この $\alpha$ -型結晶は例えばCu-K $\alpha$ 線による粉末X線回折法において回折角（ $2\theta$ ）(°) 20.2, 21.2, 21.8 に特徴的な強いピークと回折角（ $2\theta$ ）(°) 8.0, 13.2, 23.5, 27.0, 28.5 にやや強いピークを持つX線回折図を与える。この $\alpha$ -型結晶の染料を通常の製品化の方法に従って、分散剤、例えば、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のソーダ塩又はリグニンスルホン酸ソーダ塩などと共にサンドミル等により機械的に微粒子化した後、ポリエステル繊維織物あるいはポリエステル繊維とアクリル繊維又は綿等との混紡織物の染色に供した場合には、この $\alpha$ -型結晶が熱に不安定であるため、ポリエ

特開昭60-15460(2)

テル繊維の染色が行われ、95～135℃の温度において結晶の変換や交換がおこり染料粒子がターニ化したり凝集物を生成する。このようなターニ化物や粗大化した染料粒子は均一な染色を妨害する。特にオーバマイヤー染色、テーマ染色、ビーム染色、液流染色等においては凝集した粒子が繊維層により通過され、目詰り、内部浸透不良、クーシングスポット等の原因となり均一な染色物を与えないばかりでなく染色物の堅牢度低下などの不都合をきたす。特に近年、染色業界では染色法の合理化、省エネルギー対策が進み、浴比の減少が図られると共に上記染色法のような被染物を静止した状態で染色する方法が多くとられるようになっており、高温での分散安定性のすぐれた染料が強く望まれている。

本発明者らは前記したような欠点を改善し、又市場要求に応えるべく式(II)で示される染料の高温での分散安定性にすぐれた結晶状態を得べく鋭意検討を加えた結果、前記したX線回折図

で特徴づけられる $\beta$ -型結晶が高温における染色安定性に極めてすぐれていることを見出し本発明を完成したものである。

更に本発明を詳細に説明する。

高温における染色に安定な式(II)で示される染料の $\beta$ -型結晶は公知のジアジ化に続くカップリング法によって得られる $\alpha$ -型結晶の炭酸クレーキ又は硫酸クレーキを水中又は水溶性有機溶媒又はアニオン又はノニオン界面活性剤を含んだ水中において40℃以上の温度で加熱することによって得られる。水のみで加熱する場合は、水溶性有機溶媒又はアニオン又はノニオン界面活性剤を含んだ水で処理する場合に比べ処理温度は高くなり通常100℃以上例えば120～160℃で約3時間処理するのが好ましい。

但し処理時間は、必要に応じて長くしたり短くすることが可能である。水溶性有機溶媒又はアニオン又はノニオン界面活性剤を含んだ水で処理する場合は40℃以上、好ましくは50℃以上100℃以下で約3時間加熱することと

より、 $\alpha$ -型結晶から $\beta$ -型結晶に変換される。この際、100℃以上に温度を保持したり、処理時間を長くすることはなんら差支えないが、経済的に不利である。使用される水溶性有機溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のエタレングリコールのモノアルキルエーテル類、エチレングリコール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類があげられる。又使用されるアニオン界面活性剤としてはナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩類、リグニンスルホン酸塩類等が、又ノニオン界面活性剤としてはソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェノール類、ポリオキシエチレンアルキルアミド類等があげ

特開昭60-15460 (3)

られる。これらは単独で又2種以上を併用することが可能である。水溶性有機希酸又はアニオン又はノニオン界面活性剤の用いるべき量は用いる水に対して1〜70% (重量比) であるが界面活性剤として分散剤を用いた場合で結晶変換したのち結晶を浮別することなく分散化処理を行う場合には前記した量を超えて用いることも可能である。

α-型結晶からβ-型結晶への結晶変換はカップリング反応後、伊通、水洗して得られる硫酸ケーキ又はそれを乾燥したものを用いて行うのが望ましいが伊通工程を経ることなくカップリング反応の終了した反応液に必要量の水溶性有機希酸、又はアニオン又はノニオン界面活性剤を加えた後加熱することによっても行い得る。又カップリング反応に悪い影響を及ぼさないのであればそれらの溶液又は界面活性剤をカップリング反応終了後加熱処理することによってもα-型結晶からβ-型結晶への変換が可能である。

られたジアゾ液を70%硫酸水溶液1000部にN-シアノエチル-N-ベンジルアニリン236部を溶解した液に、0〜3℃で加える。その後、室温にて24時間保持した後伊通、水洗して硫酸ケーキ1161部(染料分346.5部)を得た。この一部をデシケーターで乾燥すると暗赤色の式(1)で表される染料のα-型結晶の粉末が得られた。そのX線回折図を第2図に示す。

得られたα-型結晶の硫酸ケーキ232部(乾燥染料分で50部)とデモールN(花王アトラス社製、アニオン界面活性剤)20部、デモールC(花王アトラス社製、アニオン界面活性剤)20部、水400部の混合物を90〜95℃に3時間加熱し、伊通、水洗の後、減圧にて乾燥した。得られた橙色のβ-型結晶の粉末は第1図に示すようなX線回折図を与えた。

#### 実施例

実施例1と同様な方法で得たβ-型結晶の粉末232部をデモールN62部、デモールC145部、レベノールDT400(花王アトラス社製、

本発明において所望の結晶変換が完了しているかどうかはX線回折スペクトルの測定によって確かめられるが、より簡便にはα-型結晶が暗赤色であるのに対してβ-型結晶は橙色であることから結晶の粉見を観察することによっても判断できる。

結晶変換が完了したなら一般的には結晶を浮取してから公知の方法により分散化処理を行うが、結晶を浮別することなく処理液に必要とされる分散剤を加えて分散化処理を行うことも可能である。分散化処理により微粒子化された染料はペースト状で又必要に応じて乾燥して粉末状で染色に供される。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。文中、部とあるのは重量部を意味する。

#### 実施例1.

p-ニトロアニリン138部、水600部、塩酸270部の混合物に水450部を加え、液温を50℃以下にして、40%型硝酸ソーダ176部を加え、その後0〜3℃に2時間保持する。え

ノニオン界面活性剤)2部、水559部と共にサンドグラインダーで磨砕して染料ペースト1000部を得た。

この染料ペースト0.36部を水180部に溶解し酢酸にてpH5に調整した後、ポリエステル繊維からなる布15gを加え、加圧下130℃において60分保ったのち取り出し、ソービング、水洗、および乾燥を行ったところ、均一に染色した橙色の染布が得られた。

#### 参考例

実施例1においてβ-型結晶を含む結晶変換後の処理液の濃度を室温まで下げ、伊通、乾燥工程を経ることなく、その処理液に分散剤を追加した後に、サンドグラインダーで処理した。えられたβ-型結晶の微粒子化染料ペーストはポリエステル繊維織物を均一に染色した。

#### 実施例2.

実施例1における結晶変換のための分散剤デモールC、デモールNのかわりにレベノールDT400 40部を用いて実施例1と同様の処理を

## 特開昭60-15460(4)

行い $\beta$ -型結晶をえた。

## 実施例 3.

実施例 1 における結晶変換のための分散剤デモール C、デモール N のかわりにツイーン 80 (ポリオキシエタレンソルビタン系非イオン界面活性剤) 10 部を用いて実施例 1 と同様の処理を行い $\beta$ -型結晶をえた。

## 実施例 4.

実施例 1 における結晶変換のための分散剤デモール C、デモール N のかわりにエタレングリコールモノメチルエーテルを用いて実施例 1 と同様の処理を行い $\beta$ -型結晶をえた。

## 実施例 5.

70 重量部水溶液 100 部、N-シアノエチル-N-ベンジルアニリン 23.6 部の混合物にツイーン 80 2 部を加え 2 時間攪拌する。この液に p-ニトロアニリン 13.8 部からのジアゾ化液を 0-3℃ で加えたのち同温度にて 3 時間保ち、更に室温にて 20 時間攪拌する。その後、苛性ソーダを加え、反応液の pH を 4-5 にしたのち、50℃

で熱上げし、同温度にて 2 時間保った。加過、水洗して式(1)の染料の $\beta$ -型結晶をえた。

なお苛性ソーダを加え pH を 4-5 にしたのち熱上げする前に反応液の一部をサンプリングし、加過、水洗して得られた結晶は、 $\alpha$ -型結晶であった。

## 比較試験

式(1)の $\alpha$ -型結晶及び $\beta$ -型結晶から前記染色例におけるのと同様の方法にて各々の染料ペーストを調製した。

得られた染料ペーストの熱に対する安定性を比較するため 1) 熱炭集性試験、2) ケーシングスポット試験を行った。(第 1 表) 各試験法の詳細は下記のとおりである。

## (1) 熱炭集性試験

染料ペースト 0.3 G 部を水 100 部中に分散させ酢酸と酢酸ソーダにより pH を 4.5 に調整した染浴を繊維を浸漬することなく (ブランク浴) 80℃ から 40 分かけて 130℃ とし、同温度に保った後、5 分間で 95℃ まで冷却し、定量

紙 (東洋科学工業社製; No 5 A 伊紙) を用いて吸引加過して伊紙上の残渣の量と状態から判定した。5 級 (良好) ~ 1 級 (不良) の 5 段階表示による。

## (2) ケーシングスポット試験

染料ペースト 0.73 部を水 180 g に分散し酢酸、酢酸ソーダで pH 4.5 に調整した染浴中にテトロンジャー 15 分を浸漬して 80℃ から 40 分かけて (カラーベット染色機を使用) 130℃ とし、同温度にて 10 分保った後、5 分間で 95℃ まで冷却し、被染物が被染物ホルダーに内接する部分に付着した炭集物の状態から判定した。5 級 (良好) ~ 1 級 (不良) の 5 段階表示による。

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は熱に安定な $\beta$ -型結晶の X 線回折図である。

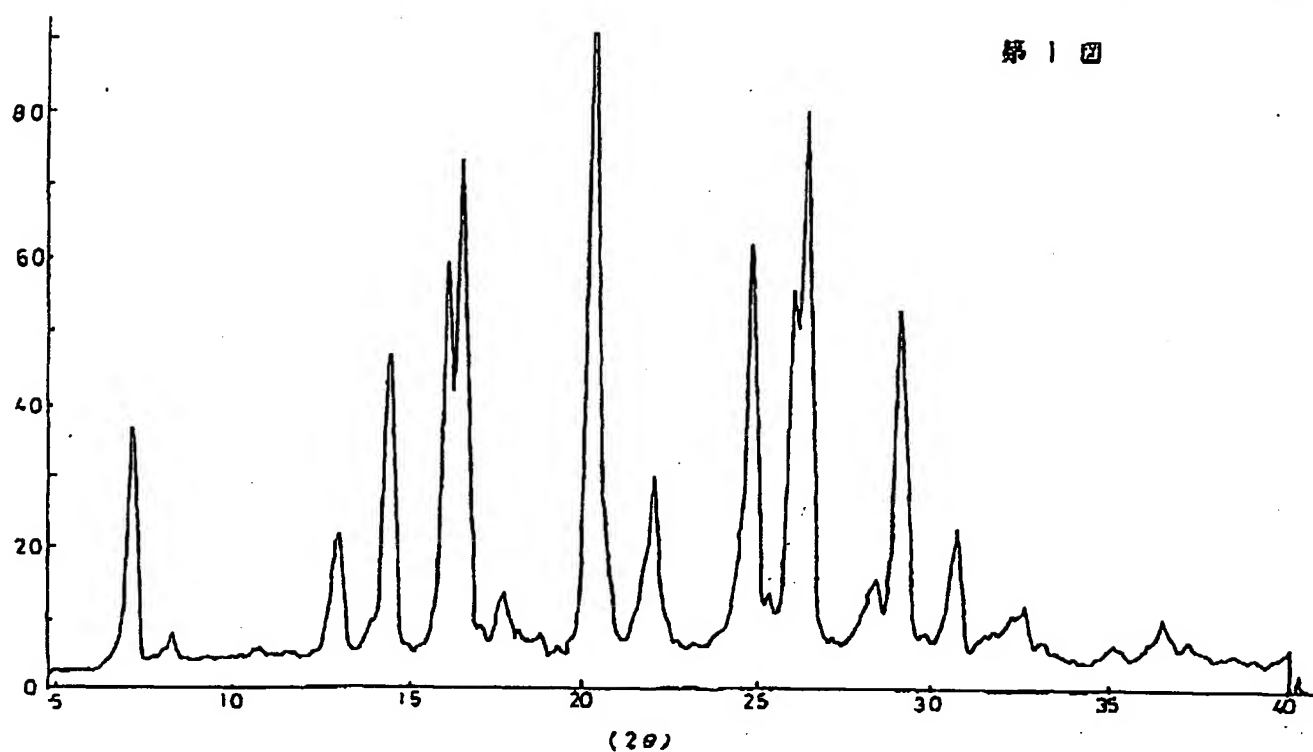
第 2 図は熱に不安定な $\alpha$ -型結晶の X 線回折図である。

特許出願人 日本化薬株式会社

第 1 表

染料	テスト方法	熱炭集性試験	ケーシングスポット
$\alpha$ -型結晶		3	3
$\beta$ -型結晶		4-5	5

第 一 四



## 第 2 圖

